

⑤1

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 07 d, 7/42

C 09 b, 57/00

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.: 12 q, 24

22 a, 57/00

⑩

⑪

Offenlegungsschrift 2049 503

⑫

Aktenzeichen: P 20 49 503.8

⑬

Anmeldetag: 8. Oktober 1970

⑭

Offenlegungstag: 22. April 1971

Ausstellungspriorität: --

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: 8. Oktober 1969

⑰

Land: Japan

⑱

Aktenzeichen: 80540-69

⑤4

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Fluoranverbindungen

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder: Fuji Photo Film Co., Ltd., Kanagawa (Japan)

Vertreter: Wiegand, E., Dr.; Niemann, W., Dipl.-Ing.; Kohler, M., Dr.;
Gernhardt, C., Dipl.-Ing.; Patentanwälte,
8000 München und 2000 Hamburg

⑦2

Als Erfinder benannt: Kimura, Shiro; Kobayashi, Teruo; Ishige, Sadao;
Ashigara-Kamigun, Kanagawa (Japan)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 2049 503

DR. E. WIEGAND DIPL.-ING. W. NIEMANN
DR. M. KOHLER DIPL.-ING. C. GERNHARDT
MÜNCHEN HAMBURG

2049503

TELEFON: 55 54 76
TELEGRAMME: KARPATENT

8000 MÜNCHEN 15, 7. Oktober 1970
NUSSBAUMSTRASSE 10

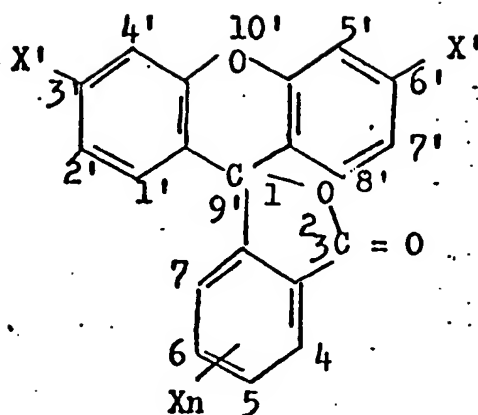
W. 40 137/70 13/RS

Fuji Photo Film Co., Ltd.
Ashigara-Kamigun, Kanagawa (Japan)

Verfahren zur Herstellung von Fluoran- verbindungen

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Fluoranverbindungen.

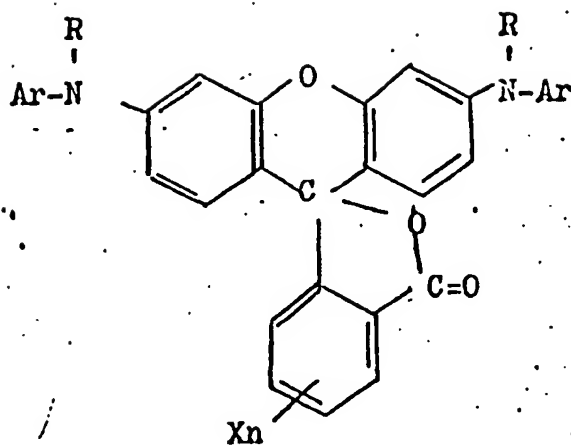
Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung von Fluoranverbindungen der nachstehend angegebenen allgemeinen Formel III, wobei man ein Fluoranderivat der nachstehend angegebenen allgemeinen Formel I mit einem Arylaminderivat der nachstehend angegebenen allgemeinen Formel II kondensiert:



(I)



(II)



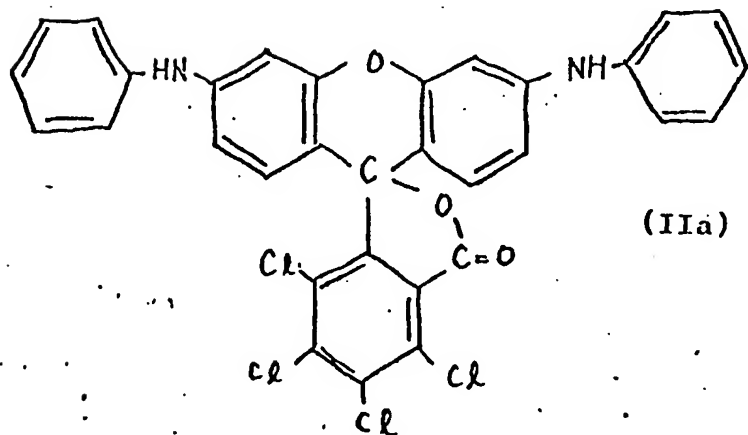
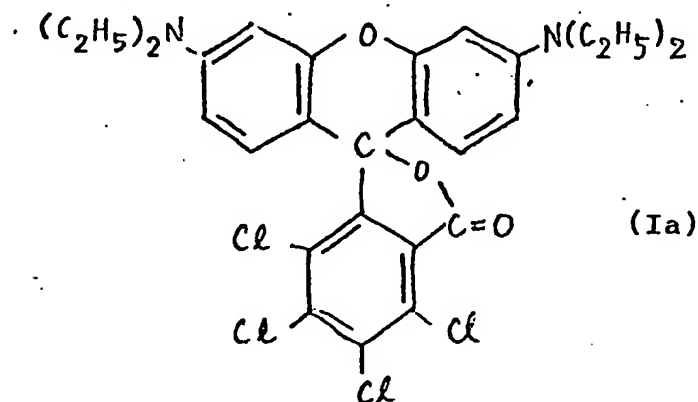
(III)

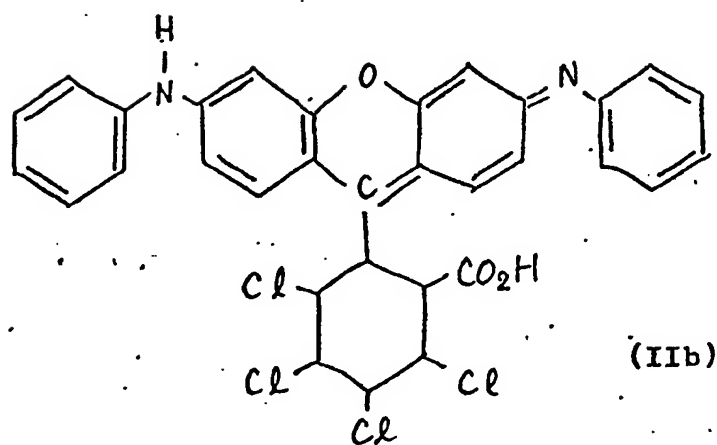
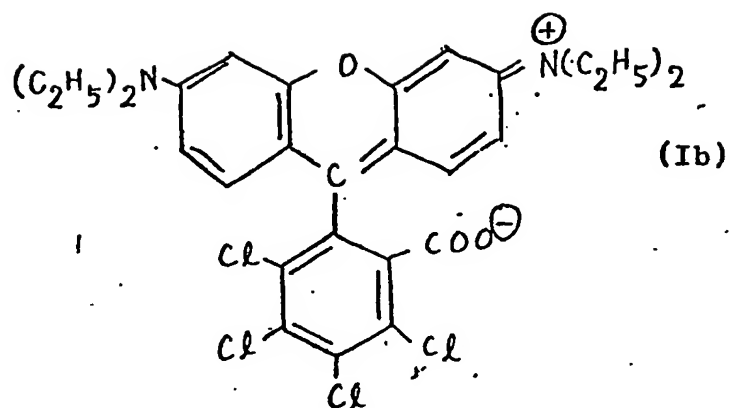
In den vorstehend angegebenen Formeln bedeuten X und X' jeweils ein Halogenatom, n die Atomanzahl des Halogenatoms und eine ganze Zahl von 1 bis 4, R eine Alkylgruppe mit weniger als 5 Kohlenstoffatomen, R' ein Wasserstoffatom, eine Methyl-, Äthyl-, Benzyl-, Allyl- oder Acetylgruppe und Ar eine Arylgruppe.

Die Fluoranverbindung der vorstehend angegebenen allgemeinen Formel III, die gemäß der Erfindung erhalten wird, ist im wesentlichen von sich aus farblos, jedoch bei Inberührungbringen mit festen Säuren, z.B. Bentonit, Zeolith, saurem Ton oder Trimagnesiumsilicat, mit organischen sauren Materialien, z.B. Benzoesäure, Benzolsulfonsäure oder Phenol, und mit Mineralsäuren, z.B. Salzsäure, Schwefelsäure, Perchlorsäure, d.h. mit einem sogenannten elektronenaufnahmefähigen Material, wird die Fluoranverbindung augenblicklich in verschiedenfarbige Farbstoffe mit einer Purpurfarbe bis Blaufarbe entsprechend der Art derselben übergeführt.

Die Fluoranverbindung der allgemeinen Formel III ist gegenüber Atmosphäre oder Licht vor der Farbbildung sehr stabil und ergibt keine Erniedrigung der Entwicklungsfähigkeit, wobei außerdem kein Anfärben und kein Zersetzen der Verbindung erhalten wird. Überdies ist der so gebildete Farbstoff beim Inberührungbringen mit dem genannten elektronenaufnahmefähigen Material sehr lichtecht. Die Fluoranverbindung der allgemeinen Formel III mit den vorstehend aufgeführten Eigenschaften ist daher als Vorläufer oder Farbbildner für druckempfindliche, druckerwärmende oder druckheizende und lichtempfindliche Kopierpapiere sehr wirksam, wobei diese Kopierpapiere durch Inberührungbringen mit dem elektronenaufnahmefähigen Material unter Druck, Erhitzen und Lichteinwirkung entwickelt werden.

Es wurden bisher verschiedene Verbindungen, die der Verbindung der allgemeinen Formel III analog sind, in Beilstein, "Handbuch der organischen Chemie", Band 19, Seite 349, vorgeschlagen. Diese Verbindungen entsprechen den nachstehend angegebenen Formeln Ia und IIa und werden jedoch nicht in Form von farblosen Kristallen erhalten. Diese Verbindungen werden in den folgenden Formeln Ia und IIa benutzt, sie werden jedoch nicht als farblose Kristalle erhalten. Sie sind Verbindungen, die durch die nachstehenden Formeln Ib und IIb darzustellen sind, wobei diese Farbstoffe sind.





Anhand von zahlreichen Untersuchungen wurde nunmehr festgestellt, daß der Ersatz der Dialkylaminogruppe und Monoarylamino­gruppe mit einer N-Alkyl-N-Arylamino­gruppe den Lactonring stabil macht, wobei die gewünschte Verbindung als farbloses Material erhalten wird.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I für die Herstellung der Fluor­an­verbindung der allgemeinen Formel III können aus den bisher bekannten Verbindungen gewählt werden, z.B. 3',4',4,5,6,7-Hexachlorfluoran und 3',6',4,7-Tetrachlorfluoran. Die anderen Verbindungen von 3',6'-Dichlor-4,5,6,7-tetrabromfluoran und 3',6'-Dibrom-5-jod-fluoran können durch Chlorieren oder Bromieren der Hydroxygruppe des entsprechenden Fluoreszins (3',6'-Dihydroxyfluoran) mit Phosphor­pentachlorid und Phosphor­pentabromid erhalten werden. Beispiele für die Verbindung der allgemeinen Formel II, die mit der Verbindung der allgemeinen Formel I zur Umsetzung gebracht wird, sind N-Methylanilin, N,N-Dimethylanilin, N-Allyl-N-methylanilin, N-Methylacetanilid, N-Äthylanilin, N,N-Diäthylanilin, N-Benzyl-N-äthylanilin, N-Methyl-o-toluidin, N-Methyl-o-anisidin, N-Äthyl-p-anisidin, N-Methyl-p-chloranilin, N,N-Dimethyl-p-chloranilin, N-Methyl-m-chloranilin, N-Methyl-β-naphthylamin od.dgl.

Die Kondensationsreaktion zwischen dem Fluoranderivat der allgemeinen Formel I und dem Arylaminderivat der allgemeinen Formel II kann ausgeführt werden, indem man die beiden Komponenten in Gegenwart von Zinkchlorid und p-Toluolsulfonsäure erhitzt. Die Umsetzung kann bei 60 bis 230°C, vorzugsweise 170 bis 220°C, während 1 bis 6 Stunden ausgeführt werden.

Demgemäß ist Aufgabe der Erfindung die Schaffung von Fluoranderivaten und insbesondere von Fluoranderivaten, die

als Vorläuferpigment für druckempfindliche, druck-wärmeempfindliche und lichtempfindliche Kopierpapiere brauchbar sind. Ferner bezweckt die Erfindung die Schaffung eines Verfahrens zur Herstellung von derartigen brauchbaren Fluoranderivaten und insbesondere die Schaffung eines praktischen und brauchbaren Verfahrens zur Herstellung der gewünschten Fluoranderivate in großtechnischem wirtschaftlichem Maßstab.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Herstellung von 3',6'-Bis-(N-methyl-N-phenylamino)-4,5,6,7-tetrachlorfluoran:

Eine Mischung von 10,2 g (0,02 Mol) von 3',6',4,5,6,7-Hexachlorfluoran, 6,4 g (0,06 Mol) N-Methylanilin und 10 g Zinkchlorid wurde während 2 Stunden bei 180 bis 185°C, während 2 Stunden bei 190 bis 195°C und während 2 Stunden bei 210 bis 220°C umgesetzt. Dann wurde das bei der Umsetzung gebildete Pigmentsalz in Methanol gelöst und in eine große Menge Wasser gegossen. Das ausgefällte Farbstoffsalz wurde unter Saugen abfiltriert, um es zu isolieren, und mit einer geringen Menge verdünnter Salzsäure gewaschen.

Unter kräftigem Rühren dieses Salzes in einer Suspension von 300 ml einer 3%igen wässrigen Natriumhydroxydlösung und 300 ml Toluol wurde das bei der Neutralisation des Farbstoffsalzes gebildete Produkt in Toluol gelöst.

Die Toluolschicht wurde hiervon abgetrennt, mehrmals mit warmem Wasser gewaschen und unter verringertem Druck

konzentriert. Die erhaltene sirupartige Masse wurde mit einer geringen Menge Aceton gemischt und gekühlt, wobei 4,2 g 3',6'-Bis-(N-methyl-N-phenylamino)-4,5,6,7-tetrachlorfluoran in Form von schwach graublauen Kristallen mit einem Schmelzpunkt bei 240 bis 241°C erhalten wurden.

Die Toluollösung dieser Fluoranverbindung war vollständig farblos, entwickelte jedoch, sobald sie mit derartigen Elektronen aufnahmefähigen Materialien, wie saurer Ton, Benzolsulfonsäure und Salzsäure, in Berührung gebracht wurde, eine schwach purpurblaue Farbe.

Beispiel 2

Ein anderes Verfahren zur Herstellung der in Beispiel 1 synthetisierten Verbindung

Die Arbeitsweise von Beispiel 1 wurde mit der Abänderung wiederholt, daß 7,3 g (0,06 Mol) N,N-Dimethylanilin, 8,8 g (0,06 Mol) N-Allyl-N-methylanilin oder 8,9 g (0,06 Mol) N-Methylacetanilid anstelle von 6,4 g (0,06 Mol) N-Methylanilin verwendet wurden, wobei die gleiche Verbindung wie in Beispiel 1, 3',6'-Bis-(N-methyl-N-phenylamino)-4,5,6,7-tetrachlorfluoran in nahezu der gleichen Ausbeute (30 bis 35 %) erhalten wurde.

Beispiel 3

Herstellung von 3',6'-Bis-(N-äthyl-N-phenylamino)-4,5,6,7-tetrachlorfluoran

Eine Mischung von 10,2 g (0,02 Mol) 3',6',4,5,6,7-Hexachlorfluoran, 7,3 g (0,06 Mol) N-Äthylanilin, 15 g Zinkchlorid und 5 g p-Toluolsulfonsäure wurde während 2 Stunden bei 180 bis 185°C, während 2 Stunden bei 200 bis 210°C und während 1 Stunde bei 220 bis 230°C umgesetzt.

Danach wurde die Reaktionsmischung in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 beschrieben, behandelt, wobei 4,8 g 3',6'-Bis-(N-Äthyl-N-phenylamino)-4,5,6,7-tetrachlorfluoran in Form von schwach glaublauen Kristallen mit einem Schmelzpunkt bei 225°C erhalten wurden.

Diese Fluoranverbindung entwickelte beim Inberührungbringen mit derartigen Elektronen aufnahmefähigen Materialien, wie in Beispiel 1 beschrieben, eine schwach purpurblaue Farbe.

Beispiel 4

Ein anderes Verfahren zur Herstellung der in Beispiel 3 synthetisierten Verbindung

Die Arbeitsweise von Beispiel 3 wurde mit der Abänderung wiederholt, daß 8,9 g (0,06 Mol) N,N-Diäthylanilin oder 12,7 g (0,06 Mol) N-Äthylanilin verwendet wurden. In beiden Fällen wurde die gleiche Verbindung wie in Beispiel 3, d.h. 3',6'-Bis-(N-äthyl-N-phenylamino)-4,5,6,7-tetrachlorfluoran, in nahezu der gleichen Ausbeute (35 bis 37%) erhalten.

Beispiel 5

Herstellung von 3',6'-Bis-(N-methyl-N-(o-tolyl)-amino)-4,5,6,7-tetrachlorfluoran

Die Arbeitsweise von Beispiel 1 wurde mit der Abänderung wiederholt, daß 7,3 g (0,06 Mol) N-Methyl-o-toluidin anstelle von 6,4 g (0,06 Mol) N-Methylanilin verwendet wurden, wobei 4,5 g 3',6'-Bis-(N-methyl-N-(o-tolyl)-amino)-4,5,6,7-tetrachlorfluoran in Form von schwach purpurfarbenen Kristallen mit einem Schmelzpunkt bei 259 bis 261°C erhalten wurden.

Diese Fluoranverbindung entwickelte beim Inberührungbringen mit derartigen Elektronen aufnahmefähigen Materialien, wie in Beispiel 1 beschrieben, eine purpurne Farbe.

Beispiel 6

Herstellung von 3',6'-Bis-/N-methyl-N-(o-anisyl)-amino/4,5,6,7-tetrachlorfluoran

Die Arbeitsweise von Beispiel 1¹ wurde mit der Abänderung wiederholt, daß 8,2 g (0,06 Mol) N-Äthyl-o-anisidin anstelle von 6,4 g (0,06 Mol) N-Methylanilin verwendet wurden, wobei 5,4 g 3',6'-Bis-/N-methyl-N-(o-anisyl)-amino/4,5,6,7-tetrachlorfluoran in Form von schwach purpurfarbenen Kristallen mit einem Schmelzpunkt bei 213°C erhalten wurden.

Diese Fluoranverbindung entwickelte beim Inberührungbringen mit derartigen Elektronen aufnahmefähigen Materialien, wie in Beispiel 1 beschrieben, eine purpurblaue Farbe.

Beispiel 7

Herstellung von 3',6'-Bis-/N-äthyl-N-(p-anisyl)-amino/4,5,6,7-tetrachlorfluoran

Die Arbeitsweise von Beispiel 1 wurde mit der Abänderung wiederholt, daß 9,1 g (0,06 Mol) N-Äthyl-p-anisidin anstelle von 6,4 g (0,06 Mol) N-Methylanilin verwendet wurden, wobei 5,7 g 3',6'-Bis-/N-äthyl-N-(p-anisyl)-amino/4,5,6,7-tetrachlorfluoran in Form von schwach graublauen Kristallen mit einem Schmelzpunkt bei 231 bis 232°C erhalten wurden.

Diese Fluoranverbindung entwickelte beim Inberührung-bringen mit derartigen Elektronen aufnahmefähigen Materialien, wie in Beispiel 1 beschrieben, eine blaue Farbe.

Beispiel 8

Herstellung von 3',6'-Bis-/N-methyl-N-(p-chlorphenyl)-amino-4,5,6,7-tetrachlorfluoran

Die Arbeitsweise von Beispiel 3 wurde mit der Abänderung wiederholt, daß 8,5 g (0,06 Mol) N-Methyl-p-chloranilin anstelle von 7,3 g (0,06 Mol) N-Äthylanilin verwendet wurden, wobei 4,4 g 3',6'-Bis-/N-Methyl-N-(p-chlorphenyl)-amino-4,5,6,7-tetrachlorfluoran in Form von farblosen Kristallen mit einem Schmelzpunkt bei 223°C erhalten wurden.

Diese Fluoranverbindung entwickelte beim Inberührung-bringen mit derartigen Elektronen aufnahmefähigen Materialien, wie in Beispiel 1 beschrieben, eine blaue Farbe.

Beispiel 9

Herstellung von 3',6'-Bis-/N-Methyl-N-(m-chlorphenyl)-amino-4,5,6,7-tetrachlorfluoran

Die Arbeitsweise von Beispiel 3 wurde mit der Abänderung wiederholt, daß 8,5 g (0,06 Mol) N-Äthyl-m-chloranilin anstelle von 7,3 g (0,06 Mol) N-Äthylanilin verwendet wurden, wobei 4,2 g 3',6'-Bis-/N-Methyl-N-(m-chlorphenyl)-amino-4,5,6,7-tetrachlorfluoran in Form von farblosen Kristallen mit einem Schmelzpunkt bei 160 bis 162°C erhalten wurden.

Diese Fluoranverbindung entwickelte beim Inberührung-bringen mit derartigen Elektronen aufnahmefähigen Materialien, wie in Beispiel 1 beschrieben, eine Farbe.

Beispiel 10Herstellung von 3',6'-Bis-/N-Methyl-N-(p-chlorphenyl)-amino-4,5,6,7-tetrabromfluoran

Eine Mischung von 13,7 g (0,02 Mol) 3',6'-Dichlor-4,5,6,7-tetrabromfluoran, 9,3 g (0,06 Mol) N,N-Dimethyl-p-chloranilin, 10 g Zinkchlorid und 5 g p-Toluolsulfonsäure wurde während 2 Stunden bei 185 bis 195°C, während 2 Stunden bei 205 bis 210°C und während 1 Stunde bei 220 bis 230°C umgesetzt, wobei 6,3 g 3',6'-Bis-/N-Methyl-N-(p-chlorphenyl)-amino-4,5,6,7-tetrabromfluoran in Form von farblosen Kristallen mit einem Schmelzpunkt bei 248 bis 250°C erhalten wurden.

Diese Fluoranverbindung entwickelte beim Inberührungbringen mit derartigen Elektronen aufnahmefähigen Materialien, wie in Beispiel 1 beschrieben, eine blaue Farbe.

Beispiel 11Herstellung von 3',6'-Bis-/N-methyl-N-(p-chlorphenyl)-amino-4,7-dichlorfluoran

Die Arbeitsweise von Beispiel 10 wurde mit der Abänderung wiederholt, daß 8,8 g (0,02 Mol) 3',6',4,7-Tetrachlorfluoran anstelle von 13,7 g (0,02 Mol) 3',6'-Dichlor-4,5,6,7-tetrabromfluoran verwendet wurden, wobei 3,2 g 3',6'-Bis-/N-Methyl-N-(p-chlorphenyl)-amino-4,7-dichlorfluoran in Form von farblosen Kristallen mit einem Schmelzpunkt bei 200 bis 202°C erhalten wurden.

Diese Fluoranverbindung entwickelte beim Inberührungbringen mit derartigen Elektronen aufnahmefähigen Materialien, wie in Beispiel 1 beschrieben, eine schwach purpurblaue Farbe.

Beispiel 12

Herstellung von 3',6'-Bis-(N-Methyl-N-o-tolyl)-amino-5-jodfluoran

Eine Mischung von 11,7 g (0,02 Mol) 3',6'-Dibrom-5-jodfluoran, 7,3 g (0,06 Mol) N-Methyl-o-toluidin und 10 g Zinkchlorid wurde während 2 Stunden bei 185 bis 190°C und während 2 Stunden bei 200 bis 205°C umgesetzt, wobei 5,8 g 3',6'-Bis-(N-Methyl-N-(o-tolyl)-amino-5-jodfluoran in Form von schwach purpurnen Kristallen mit einem Schmelzpunkt bei 196 bis 198°C erhalten wurden.

Diese Fluoranverbindung entwickelte beim Inberührungbringen mit derartigen Elektronen aufnahmefähigen Materialien, wie in Beispiel 1 beschrieben, eine purpurne Farbe.

Beispiel 13

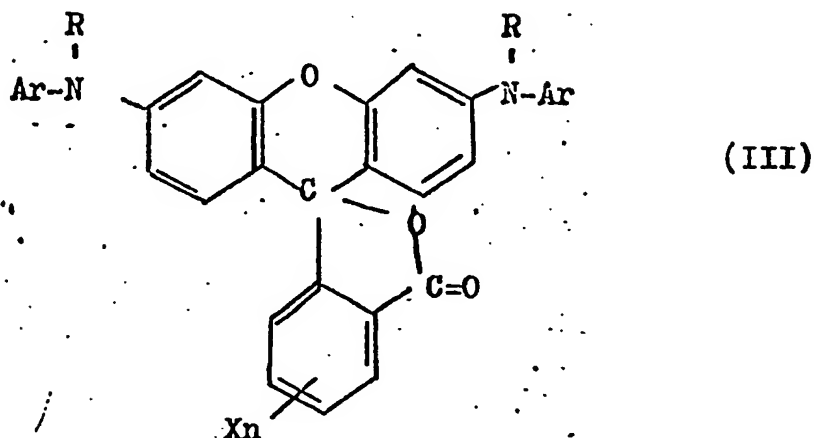
Herstellung von 3',6'-Bis-(N-Methyl-N-(β-naphthyl)-amino-4,5,6,7-tetrachlorfluoran

Die Arbeitsweise von Beispiel 3 wurde mit der Abänderung wiederholt, daß 9,4 g (0,06 Mol) N-Methyl-β-naphthylamin anstelle von 7,3 g (0,06 Mol) N-Äthylanilin verwendet wurden, wobei 2,4 g 3',6'-Bis-(N-Methyl-N-(β-naphthyl)-amino-4,5,6,7-tetrachlorfluoran in Form von farblosen Kristallen mit einem Schmelzpunkt bei 274 bis 276°C erhalten wurden.

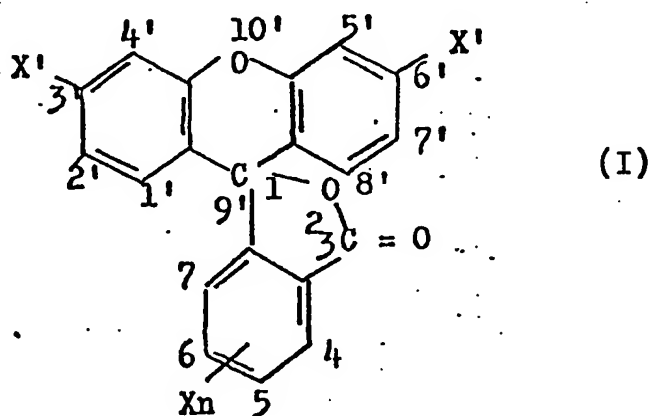
Diese Fluoranverbindung entwickelte beim Inberührungbringen mit derartigen Elektronen aufnahmefähigen Materialien, wie in Beispiel 1 beschrieben, eine blaue Farbe.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Fluoranverbindungen der allgemeinen Formel

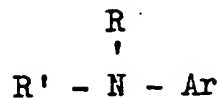


worin X ein Halogenatom, n die Atomzahl des Halogenatoms und eine ganze Zahl von 1 bis 4, R eine Alkylgruppe mit weniger als 5 Kohlenstoffatomen und Ar eine Arylgruppe darstellen, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Fluoran-derivat der nachstehenden allgemeinen Formel



worin X und n die vorstehend angegebene Bedeutung besitzen, und X' ein Halogenatom darstellt, mit einem Aryl-

aminderivat der nachstehenden allgemeinen Formel



kondensiert, worin R und Ar die vorstehend angegebene Bedeutung besitzen, und R' ein Wasserstoffatom, eine Methyl-, Äthyl-, Benzyl-, Allyl- oder Acetylgruppe bedeutet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von Zinkchlorid oder p-Toluolsulfonsäure ausführt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei einer Temperatur von 60 bis 230°C während 1 bis 6 Stunden ausführt.